

DERWENT-ACC-NO: 1998-138990

DERWENT-WEEK: 199828

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Regenerating catalysts - consists of chromium oxide regenerated by impregnating it with the solution containing copper, alkali metal, rare earth metal, etc., then heating, showing high catalytic activity

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC[MITK]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0179623 (July 9, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 10015389 A	January 20, 1998	N/A	005 B01J 023/92

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 10015389A	N/A	1996JP-0179623	July 9, 1996

INT-CL (IPC): B01J023/26, B01J023/92 , B01J038/02 , B01J038/48 , C01B007/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10015389A

BASIC-ABSTRACT:

(1) Catalyst (A) whose main constituent is chromium oxide is regenerated by impregnating it with the soln. contg. Cu, alkali metal (B), rare earth metal (C), and transition metal (D) except Cu, then heating it. (A) is used in the process producing chlorine by oxidizing hydrogen chloride with the gas contg. oxygen. (2) (B) in (1) is potassium. (3) (C) in (1) is lanthanum. (4) (D) in (1) is cobalt.

USE - Used for regenerating catalysts.

ADVANTAGE - Catalysts regenerated with this method show high catalytic activity, fluidity, and long life.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: REGENERATE CATALYST CONSIST CHROMIUM OXIDE  
REGENERATE IMPREGNATE  
SOLUTION CONTAIN COPPER ALKALI METAL RARE EARTH METAL  
HEAT HIGH  
CATALYST ACTIVE

DERWENT-CLASS: J04

CPI-CODES: J04-E05; N06-E;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A424 A940 B114 C108 M411 M730 M903 Q421

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1610U; 1704U ; 1743U ; 1779U  
; 1933U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-045162

PAT-NO: JP410015389A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10015389 A

TITLE: METHOD FOR REGENERATING CATALYST

PUBN-DATE: January 20, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MORIZAKI, JOJI

HIRAYAMA, TERUO

GAMACHI, HIRONORI

YAMADA, KUNIHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

mitsui petrochem ind ltd

N/A

APPL-NO: JP08179623

APPL-DATE: July 9, 1996

INT-CL (IPC): B01J023/92, B01J023/26 , B01J038/02 , B01J038/48 ,  
C01B007/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively regenerate a chromium oxide catalyst with deteriorated activity by impregnating the catalyst with a solution containing copper, alkali metal, rare earth metal, and transition metal excluding copper and burning it when the catalyst of chromium oxide as a main component which is used for the production of chlorine by the oxidation of hydrogen chloride.

**SOLUTION:** In the regeneration of a catalyst of chromium oxide as a main component which is used for the production of chlorine by the oxidation of hydrogen chloride, the catalyst is impregnated with a solution containing copper, alkali metal, rare earth metal, and transition metal excluding copper and burned at 800&deg;C or below. In this process, potassium is preferable as alkali metal, lanthanum as rare earth metal, and cobalt as transition metal excluding copper. The catalyst containing chromium oxide as a main component, which is a basic catalyst, is prepared by burning a mixture of chromium salt such as chromium nitrate, ammonia or a compound which releases ammonia such as urea, and a silicon compound at 800&deg;C or below.

**COPYRIGHT:** (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-15389

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J	23/92		B 0 1 J	23/92 M
	23/26			23/26 M
	38/02			38/02
	38/48			38/48 C
C 0 1 B	7/04		C 0 1 B	7/04 A
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-179623

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月9日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 森崎 譲治

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72) 発明者 平山 照夫

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72) 発明者 蒲地 宏典

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の再生方法

(57) 【要約】

【課題】 活性の低下した酸化クロム触媒の有用な再生方法を提供する。

【解決手段】 塩化水素を含酸素ガスで酸化し塩素を製造する際に使用した酸化クロムを主成分とする触媒を再生するに際し、該触媒に銅、アルカリ金属、希土類金属、および銅以外の遷移金属を含む溶液を含浸させ、焼成する触媒の再生方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】塩化水素を含酸素ガスで酸化し塩素を製造する際に使用した酸化クロムを主成分とする触媒を再生するに際し、該触媒に銅、アルカリ金属、希土類金属、および銅以外の遷移金属を含む溶液を含浸させ、焼成する事を特徴とする触媒の再生方法。

【請求項2】アルカリ金属がカリウムである請求項1記載の方法。

【請求項3】希土類金属がランタンである請求項1記載の方法。

【請求項4】銅以外の遷移金属がコバルトである請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は塩酸の接触酸化により塩素を製造するために使用する酸化クロム系触媒の再生方法に関する。

【0002】塩素は食塩の電解により大規模に製造されているが、併産する苛性ソーダとの需要バランスを調整するのが困難な状況になっている。一方、塩化水素は有機化合物の塩素化反応またはホスゲンとの反応の際に大量に副生しているが、その副生量は需要より大幅に多いため、大量の塩化水素がかなりの処理コストをかけて無駄に廃棄されている。

【0003】従って、塩化水素から塩素を効率良く回収出来れば、苛性ソーダとの不均衡を生じる事なく、塩素の需要を満たすことが出来る。

【0004】

【従来の技術】酸化クロムを塩化水素の酸化触媒として用いる提案もあるが、工業的使用に耐え得る十分な性能を示す結果は報告されていない。

【0005】例えば、無水クロム酸または硝酸クロム水溶液を適当な担体に含浸、熱分解して調製した触媒上に塩化水素を400℃前後で流通させて塩素を発生させ、触媒が失活した後、塩化水素の供給を停止し、空気を流通させて触媒を再生後、空気の供給を停止して再び塩化水素を流通させる方法が提案されている（英国特許第584,790号）。

【0006】また、重クロム酸塩または暗黒緑色の酸化クロムを担体に担持した触媒を用いることにより塩化水素と含酸素ガスを反応温度420～430℃、空間速度380Hr<sup>-1</sup>で反応させ、平衡値67.4%の塩化水素転化率が得られている（英国特許第676,667号）。この際、空間速度680Hr<sup>-1</sup>では転化率63%である。反応は340℃でも認められるが、この場合には空間速度を65Hr<sup>-1</sup>という低い値にして転化率52%を得ているにすぎない。これらの方法は反応温度も高く、空間速度も低い為、工業的な実施には無理がある。

【0007】一方、クロム酸の水溶液とアンモニアとを

反応させて得られる化合物を800℃以下の温度で焼成することにより得られる酸化クロム触媒が塩化水素の酸化反応に高活性を示す事が見いだされ（特開昭61-275104号公報）、当該触媒を用いることにより、従来既知の触媒より低温かつ高い空時収率で塩素を製造出来るようになった。

【0008】しかしながら、当該触媒の問題点として、廃棄塩化水素ガスの酸化反応に使用すると、反応開始後数ヶ月の後には活性が低下してくることが挙げられる。その賦活方法として高温気相で塩化水素ガス及び／または含酸素ガスと接触させる方法が提案されているが（特開昭62-254846号公報）、この方法により賦活した触媒を廃棄塩化水素ガスの酸化反応に使用すると、反応開始後数日間は新触媒並の活性に戻るが、一週間以上の後には活性が低下し始め、長期的使用には耐え得ないという問題がある。

【0009】また、別の賦活方法として当該触媒にクロム塩または酸化クロムの水溶液を含浸させ、800℃以下の温度で焼成する方法も提案されているが（特開平3-221145号公報）、この方法により賦活した触媒もまた塩化水素ガスの酸化反応に使用すると、反応開始後数日間は新触媒並の活性に戻るが、一ヶ月以上の後には活性が低下し始め、長期的使用には耐え得ないという問題がある。

【0010】銅系の触媒を用いた塩化水素の酸化による塩素の製造法は古くからDeacon反応として知られており、1868年のDeaconの発明による銅系の触媒については、その後塩化銅と塩化カリウムに第3成分として種々の化合物を添加した触媒が多数提案されている。しかしながら、この触媒を工業的に使用するには、反応温度を高くしなければ十分な反応速度が得られず、この為、触媒成分の揮散が起り、短期間で活性の低下を生じ触媒寿命に致命的な問題点があると共に、触媒が固結し特に、流動床触媒として使用した場合流動化が困難となり触媒として用をなさなくなるという大きな問題点がある事も知られている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、塩化水素の酸化により塩素を製造するに際して、上述した公知の触媒が有する問題点を解決することであり、活性の低下した酸化クロム触媒の有用な再生方法を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の課題解決のため、本発明者らは塩化水素の酸化による塩素の製造に用いる酸化クロムを主成分とする触媒の再生方法について鋭意検討した。その結果、我々は、活性の低下した酸化クロムを主成分とする触媒に銅、アルカリ金属、希土類金属、および銅以外の遷移金属を含む溶液を含浸させ、800℃以下の温度で焼成することにより活性の低下し

た酸化クロム触媒を賦活、再生でき、しかも従来の酸化クロム触媒の再生方法が有する前述の問題点を生じず、長時間、工業的使用に耐え得る酸化クロム触媒の再生方法を見出し本発明を完成した。

【0013】即ち、本発明は、塩化水素を含酸素ガスで酸化し塩素を製造する際に使用した酸化クロムを主成分とする触媒を再生するに際し、該触媒に銅、アルカリ金属、希土類金属、および銅以外の遷移金属を含む溶液を含浸させ、焼成する事を特徴とする触媒の再生方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の方法にベース触媒として用いられる酸化クロムを主成分とする触媒は、例えば硝酸クロム、塩化クロムまたは有機酸のクロム塩等のクロム塩とアンモニアあるいは尿素のようなアンモニアを放出する化合物との反応物と、ケイ素の化合物とから成る混合物を800℃以下の温度で焼成する事により製造する。クロムとシリカとの混合比は通常、特に制限はないが、触媒を最終的に焼成して得た後の形態である $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ の重量比で、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=5/95$  20 ~95/5の範囲が多用される。

【0015】本発明方法の触媒を用い塩素を製造する際に使用される原料の塩化水素は通常、化学工業界では有機化合物の塩素化またはホスゲンとの反応に際して副生する塩化水素を使用するのが経済的であるがそれに限定されるものではない。

【0016】塩化水素の酸化剤としては含酸素ガスが使用され、通常、酸素ガスまたは空気が多用される。反応器の形式は固定床でも流動床でも実施可能であるが、塩化水素の酸化反応のように発熱が大きい反応の場合には 30 除熱が容易である流動床が多用される。流動床式の場合には、酸素ガスを、固定床式の場合には空気を 사용하는場合が多い。

【0017】反応に使用する塩化水素と含酸素ガス中の酸素のモル比は、塩化水素1モルに対して酸素1/4モル(当量)前後であり、通常、酸素を当量の5~200%過剰に使用する場合が多い。

【0018】触媒床に供給する塩化水素は、200~1800(Nl/Hr.) Kg-cat.の範囲が適している。

【0019】反応温度は300~450℃、特に360~420℃で多用される。本反応は常圧、加圧のいずれでも実施可能であるが、通常1~11×10<sup>5</sup>Paの加圧下で行うのが好ましい場合が多い。

【0020】従来公知の酸化クロムを主成分とする触媒は上記の反応条件で数ヶ月ないし半年間反応に使用した場合は活性が低下し、初期に塩化水素の転化率が70~80%を示したものが50~60%になる。

【0021】活性の低下した触媒は銅、アルカリ金属、希土類金属、および銅以外の遷移金属を含む溶液を含浸し、800℃以下の温度で焼成することにより活性を回 50

復させる事が出来る。

【0022】本発明において銅、アルカリ金属、希土類金属、および銅以外の遷移金属を酸化クロムを主成分とする触媒に加える方法としては、含浸法、共沈法、蒸着法等の従来公知の触媒調製法を採用できるが、含浸法がより有効であり、また操作的にも簡便である。

【0023】含浸法の一例としては酸化クロムを主成分とする触媒に銅、アルカリ金属、希土類金属、および銅以外の遷移金属を含む溶液を含浸し、800℃以下の温度で焼成する方法が挙げられる。

【0024】本発明方法において銅、アルカリ金属、および希土類金属の3成分の使用は必須であり、このうちのどの成分が欠けても再生触媒の活性は充分には向上しない。

【0025】この3成分の含浸量の影響については、含浸量の増加と共に活性向上の効果がある一方、触媒流動性が低下する傾向がある。そこで、この3成分に銅以外の遷移金属を追加することで触媒活性のさらなる向上、活性経時低下の減少、および含浸量増加に伴う触媒流動性低下の防止を計ることができる。

【0026】また、銅以外の遷移金属を溶解した溶液の含浸方法は、銅、アルカリ金属、希土類金属を含む溶液の含浸を行う前、同時、および後に行う、先付け含浸法、同時含浸法、および後付け含浸法が可能であり含浸方法に特に制限はない。

【0027】銅成分としては、具体的には例えば硝酸銅、硫酸銅、塩化銅、および酸化銅が使用でき、アルカリ金属、希土類金属、および銅以外の遷移金属も同様に、それらの金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、および酸化物などが使用でき、具体的に、アルカリ金属成分としては、硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、酸化ナトリウム等が挙げられる。希土類金属塩としては、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム等の硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化塩、酸化物等が挙げられ、なかでもランタンの塩が好ましい。また、銅以外の遷移金属としては、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等の硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化塩、酸化物等が挙げられ、なかでもコバルトの塩が好ましい。

【0028】銅、アルカリ金属、希土類金属、および銅以外の遷移金属の濃度は、高い程効果が得られるが、酸化クロムを主成分とする触媒のクロムに対して原子比率で銅=0.01~0.3、カリウム=0.005~0.2、ランタン=0.01~0.3、コバルト=0.01~0.3の範囲が好ましい。

【0029】

【実施例】次に、本発明の方法を実施例でさらに詳細に説明する。

実施例1

クロミア75重量%、シリカ25重量%からなる平均粒径60 $\mu$ の微小球状流動床用触媒40gを内径1インチのガラス製流動床反応器に充填した。廃塩化水素ガスを334ml/min、酸素を167ml/minで流動床に流入させ反応管外部を電気炉で内温380°Cに加熱し反応させた。酸素/塩化水素モル比=1/2、酸素過剰率100%である。反応開始3日目の塩化水素の転化率は73%であった。反応開始30日目では転化率67%を示し、65日目には55%まで低下した。この廃触媒にCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O 3.78g、KNO<sub>3</sub> 1.56g、La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 5.32g、およびCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 5.92gを溶解した水溶液27mlを同時に含浸後、420°Cで5時間焼成した。この再生触媒40gを上記と同様にして反応させた。反応開始3日目の塩化水素の転化率は78%であった。反応開始30日目では転化率70%を示し、65日目には転化率68%であり、新触媒と同等以上の活性及び寿命を示した。

#### 【0030】実施例2

クロミア75重量%、シリカ25重量%からなる平均粒径60 $\mu$ の微小球状流動床用触媒40gを内径1インチのガラス製流動床反応器に充填した。実施例1と同様に反応して得られた廃触媒を抜き出し、この廃触媒にCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O 3.78g、KNO<sub>3</sub> 1.56g、La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 5.32g、およびCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 2.96gを溶解した水溶液25mlを含浸後、420°Cで5時間焼成した。この再生触媒40gを上記と同様にして反応させた。反応開始3日目の塩化水素の転化率は77%であった。反応開始30日目では転化率68%を示し、65日目には転化率62%であり、新触媒と同等以上の活性及び寿命を示した。

#### 【0031】比較例1

クロミア75重量%、シリカ25重量%からなる平均粒径60 $\mu$ の微小球状流動床用触媒40gを内径1インチのガラス製流動床反応器に充填した。実施例1と同様に反応して得られた廃触媒を抜き出し、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O 3.78g、KNO<sub>3</sub> 1.56g、La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 5.32g、を溶解した水溶液27mlに含浸後、420°Cで5時間焼成した。この再生触媒40gを上記と同様にして反応させた。反応開始3日目の塩化水素の転化率は75%、反応開始30日目では転化率66%を示し、65日目には転化率56%であった。

#### 【0032】比較例2

クロミア75重量%、シリカ25重量%からなる平均粒径60 $\mu$ の微小球状流動床用触媒40gを内径1インチのガラス製流動床反応器に充填した。実施例1と同様に反応して得られた廃触媒を抜き出し、この廃触媒にCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 5.92gを溶解した水溶液27mlに含浸後、420°Cで5時間焼成した。この再生触媒40gを上記と同様にして反応させた。反応開始3日目の塩化水素の転化率は55%であり転化率の向上はなかつ

た。

#### 【0033】実施例3

クロミア75重量%、シリカ25重量%からなる平均粒径60 $\mu$ の微小球状流動床用触媒40gを内径1インチのガラス製流動床反応器に充填した。実施例1と同様に反応して得られた廃触媒を抜き出し、この廃触媒にCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O 3.78g、KNO<sub>3</sub> 1.56g、La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 5.32gを溶解した水溶液20mlを含浸後、420°Cで5時間焼成した。その後Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 5.92gを溶解した水溶液7.4mlを含浸後、420°Cで5時間焼成した。この再生触媒40gを上記と同様にして反応させた。反応開始3日目の塩化水素の転化率は78%であった。反応開始30日目では転化率70%を示し、65日目には転化率68%であり、新触媒と同等以上の活性及び寿命を示した。

#### 【0034】実施例4

クロミア75重量%、シリカ25重量%からなる平均粒径60 $\mu$ の微小球状流動床用触媒40gを内径1インチのガラス製流動床反応器に充填した。実施例1と同様に反応して得られた廃触媒を抜き出し、この廃触媒にCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O 15.17g、KNO<sub>3</sub> 6.24g、La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 10.64g、およびCo(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 5.92gを溶解した水溶液50.0mlを含浸後、420°Cで5時間焼成した。この再生触媒40gを上記と同様にして反応させた。反応開始3日目の塩化水素の転化率は80%であった。反応開始30日目では転化率72%を示し、65日目には転化率70%であり、新触媒と同等以上の活性及び寿命を示した。

#### 【0035】比較例3

クロミア75重量%、シリカ25重量%からなる平均粒径60 $\mu$ の微小球状流動床用触媒40gを内径1インチのガラス製流動床反応器に充填した。実施例1と同様に反応して得られた廃触媒を抜き出し、この廃触媒にCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O 15.17g、KNO<sub>3</sub> 6.24g、La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 10.64gを溶解した水溶液50.0mlを含浸後、420°Cで5時間焼成した。この再生触媒40gを上記と同様にして反応させた。反応開始3日目の塩化水素の転化率は79%であった。反応開始30日目では転化率71%を示し、65日目には転化率69%であり、新触媒と同等以上の活性及び寿命を示すが30日目以降から触媒流動性がやや低下する傾向が見られた。

#### 【0036】

【発明の効果】本発明の方法によれば、塩化水素の酸化反応に長期間使用し、活性が低下した従来公知の酸化クロムを主成分とする触媒を銅、アルカリ金属、希土類金属、および銅以外の遷移金属を含む溶液を含浸させ、800°C以下の温度で焼成する事により賦活再生する事ができる。このようにして得られた再生触媒は活性が高く、触媒流動性も良好であり、長期間の寿命試験におい



ても新触媒と同程度の性能を有する。

---

フロントページの続き

(72)発明者 山田 国博  
福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧  
化学株式会社内